Synthesen in der Isatingruppe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Georg August-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

ARTUR FRITZSCHE
aus Braunschweig

Göttingen 1925

Referent: Prof. Dr. W. Borsche

Prüfung: 16. Dezember 1925

Meinen lieben Eltern

gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Borsche im Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von Februar 1923 bis März 1925 ausgeführt.

Für die stete Förderung meiner Arbeiten und die unschätzbare Liebenswürdigkeit, mit der mir Herr Professor Dr. W. Borsche stets begegnete, spreche ich meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0020

Inhaltsangabe.

Seite

A. Theoretischer Teil 9

I. Über 5-Jod-isatin und 5,5'-Dijod-indigo 9

II. Über Isonitrosoacetanilide und einige neuere Reaktionen der Isonitrosoacetanilide 11

III. Über Nitrooxindol 14

B. Praktischer Teil 16

I. Über 5-Jod-isatin und 5,5'-Dijod-indigo 16

1. Synthese des 5-Jod-isatins 16

a) p-Jodanilin 16

b) Isonitrosoacet-p-jod-anilid 17

c) 5-Jod-isatin aus Isonitrosoacet-p-jod-anilid 17

2. 5-Jod-isatin-hydrazon 17

3. Bromisatinhydrazon 18

4. Versuch zur Darstellung des Isonitrosoacet-2,4-dijod-anilids . . 18

5. 5,5'-Dijod-indigo aus 5-Jod-isatin 18

a) 5-Jod-isatinchlorid 18

b) 5-Jod-isatin-2-anilid 19

c) Reduktion zum 5,5'-Dijod-indigo 19

6. Versuche zur Synthese des 5,5'-Dijod-indigos aus 4-Jod-phenylglycin-2-carbonsäure 20

a) 4-Jod-phenylglycin-2-carbonsäure 20

b) Kalischmelze 20

II. Über Isonitrosoacetanilide 20

1. Nitroderivate des Isonitrosoacetanilids 20

a) Isonitrosoacet-p-nitro-anilid 20

b) Isonitrosoacet-m-nitro-anilid 21

c) Isonitrosoacet-o-nitro-anilid 21

d) Isonitrosoacet-3-nitro-4-methyl-anilid 22

2. Versuche zur intramolekularen Kondensation der Isonitrosoacetnitro-anilide 22

3. Verhalten der Isonitrosoacetanilide bei der Nitrierung 23

a) Isonitrosoacet-2,4-dinitro-anilid aus Isonitrosoacetanilid . . . 23

b) Isonitrosoacet-2,4-dinitro-anilid aus Isonitrosoacet-4-nitro-anilid 23

c) Versuch der Nitrierung von Isonitrosoacet-m-nitro-anilid . . 23

d) Trinitroanilin aus Acetanilid 23

4. Die Reduktionswirkung von Zinn und Salzsäure 24

a) auf Isonitrosoacet-p-nitro-anilid 24

b) auf Isonitrosoacet-m-nitro-anilid 24

Seite

5. Diisonitrosoacet-p-phenylendiamin 25
6. 5-[Isonitrosoacet-amino]-isatin 25
7. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isonitrosoacetyl-Verbindungen 26
   a) p-Nitro-acetanilid aus Isonitrosoacet-p-nitro-anilid 26
   b) m-Nitro-acetanilid 26
   c) 2, 4-Dinitro-acetanilid 26
   d) 5-[Acetyl-amino]-isatin 26
8. Versuch zur Darstellung von Glyoxylsäureanilid aus Isonitrosoacetanilid 27
9. Isonitrosoacetanilid und 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin 27
10. Isonitrosoacetanilid und Phenylcarbaminsäurehydrazid 27
11. Die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Isonitrosoacetanilide 28
   a) Isonitrosoacetanilid und Diazobenzolchlorid 28
      α) Isonitroso-phenyl-glyoxylsäureanilid 28
      β) Phenylglyoxylsäureanilid 28
   b) Isonitrosoacetanilid und p-Tolyl-diazoniumchlorid 29
      α) Isonitroso-[p-tolyl]-glyoxylsäureanilid 29
      β) [p-Tolyl]-glyoxylsäureanilid 29
   c) Isonitrosoacetanilid und p-Anisyl-diazoniumchlorid 29
      α) Isonitroso-[p-anisyl]-glyoxylsäureanilid 29
      β) [p-Anisyl]-glyoxylsäureanilid 30
   d) Isonitrosoacetanilid und β-Naphtyl-diazoniumchlorid 30
   e) Isonitrosoacet-p-nitro-anilid und Diazobenzolchlorid 30
12. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isonitrosoacetanilide . . 31
   a) Diphenylharnstoff aus Isonitrosoacetanilid 31
   b) Di-[m-nitrophenyl]-harnstoff 31

III. Über Nitrooxindol 32

1. 6-Amino-oxindol aus 2, 4-Dinitro-phenylessigsäure 32
   a) Salzsaures Salz und freie Base 32
   b) 6-Benzoylamino-oxindol 32
   c) Triacetyl-6-amino-oxindol 33
2. Aminooxindol aus Nitrooxindol 33
   a) Salzsaures Salz und freie Base 33
   b) Versuch der Benzoylierung 33
   c) Triacetyl-aminooxindol 34
3. Nitrooxindol und Benzaldehyd 34
   a) N-Acetyl-benzal-nitrooxindol 34
   b) Benzal-nitrooxindol 34
4. Nitrooxindol und Anisaldehyd 35

IV. Über Isatin-7-carbonsäure 35

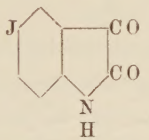
1. Isatin-7-carbonsäureäthylester 35
2. 3-Oximido-isatin-7-carbonsäure 35
3. 2-Phenyl-chinolin-4, 8-dicarbonsäure 36
4. Isatin-7-carbonsäure und Dimethylsulfat 36

A. Theoretischer Teil.

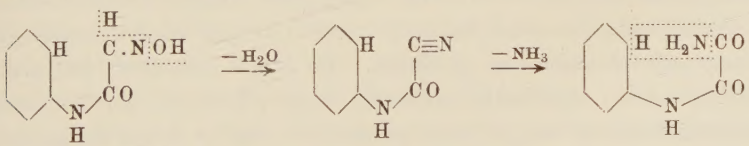
Vor einigen Jahren hat Hildegard Weusmann[1]) im hiesigen Institut Isatin in Eisessig mit Chlorjod zusammengebracht und so ein Jodisatin erhalten, das sie als Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen, unter anderem auch für die Darstellung von Dijodindigo, benutzt hat. Die Konstitution dieses Jodisatins, das H. Weusmann aus Analogiegründen als 5-Jod-isatin betrachtet, war bisher noch nicht sicher bewiesen. Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Borsche habe ich nun zunächst diesen Nachweis auf synthetischem Wege erbracht und im Zusammenhang damit die Untersuchungen von H. Weusmann in einigen Punkten ergänzt und weitergeführt. Darüber will ich im folgenden berichten.

I. Über 5-Jod-isatin und 5,5'-Dijod-indigo.

Zur Synthese des 5-Jod-isatins



bediente ich mich des Verfahrens von Sandmeyer[2]), das in vielen Fällen sehr glatt zu Verbindungen der Isatingruppe führt und sich auch im vorliegenden Falle bewährte. Es geht aus von den Aniliden der Isonitrosoessigsäure, die ihrerseits leicht durch Kochen von Anilinen mit Chloral und einer wässerigen Lösung von Hydroxylaminsulfosäure gewonnen werden. Erwärmt man sie mit konzentrierter Schwefelsäure, so werden sie unter Abspaltung von Wasser bzw. Ammoniak in die entsprechenden Isatine verwandelt:

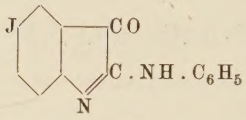


[1]) H. Weusmann, Dissertation Göttingen, 1923.

[2]) Sandmeyer, Helv. II, S. 234.

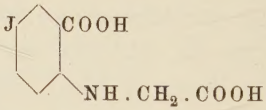
Ich habe diese Reaktionsfolge auf p-Jod-anilin übertragen und dabei das gesuchte 5-Jod-isatin erhalten, das sich mit dem Jodierungsprodukt aus Isatin vollkommen identisch erwies. Dagegen ist es mir nicht gelungen, auf gleiche Weise zu dem vom Isatin aus nicht zugänglichen und bis vor kurzem noch unbekannten 5,7-Dijod-isatin zu kommen. 2,4-Dijod-anilin wurde bei allen Versuchen, es mit Chloral und Hydroxylaminsulfosäure in Reaktion zu bringen, unverändert wiedererhalten.

Schon H. Weusmann hat aus ihrem Jodisatin Dijodindigo dargestellt, indem sie das Jodisatinchlorid daraus in Eisessig mit Zinkstaub reduzierte. Ihre Präparate enthielten aber stets einige Prozente Jod weniger, als die Theorie verlangt. Ich vermute, daß ihr Jodisatinchlorid durch Chlorisatinchlorid verunreinigt war, das bei der Umsetzung von Jodisatin mit Phosphorpentachlorid gebildet war. — Die Reinigung des rohen Jodisatinchlorids ist wegen seiner Empfindlichkeit schwierig und verlustreich. Ich habe es deshalb zunächst mit Anilin zu dem beständigeren, schön kristallisierenden 5-Jod-isatin-2-anilid



umgesetzt und aus diesem durch Reduktion mit Schwefelammonium in der Tat 5,5′-Dijod-indigo in analysenreiner Form erhalten.

In der Dissertation von H. Weusmann sind ferner einige vorläufige Versuche angeführt, von der 4-Jod-phenylglycin-2-carbonsäure



aus zu 5,5′-Dijod-indigo zu gelangen. Auch diese Versuche habe ich in etwas größerem Maßstab wiederholt, nachdem es mir gelungen war, 4-Jod-phenylglycin-2-carbonsäure, deren Darstellung aus Jodanthranilsäure nach H. Weusmann wenig glatt verläuft, durch Jodieren von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Chlorjod ohne Schwierigkeit in recht guter Ausbeute zu gewinnen. Es zeigte sich aber, daß man so nicht zu reinem Dijodindigo gelangen kann. Das Jod der Jodphenylglycin-o-carbonsäure ist zu locker gebunden, so daß es in der Kalischmelze bei der für den Ringschluß zum Indoxylderivat erforderlichen hohen Temperatur bereits großenteils herausgenommen wird.

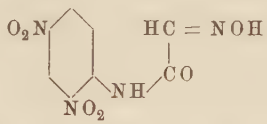
II. Über Isonitrosoacetanilide und einige neuere Reaktionen der Isonitrosoacetanilide.

Neben dem 5-Jod-isatin hat sich H. Weusmann auch mit dem Nitroisatin beschäftigt, das beim Nitrieren von Isatin in konzentrierter Schwefelsäure entsteht. Für dieses ist die Stellung 5 ebenfalls wahrscheinlich, aber noch nicht sichergestellt. Ich habe es zunächst ähnlich wie 5-Jod-isatin vom p-Nitroanilin aus zu synthetisieren versucht und, als ich dabei auf Schwierigkeiten stieß, die bisher noch gar nicht untersuchten Nitroderivate des Isonitrosoacetanilids etwas eingehender studiert.

Isonitrosoacet-nitroanilide sind leicht und meist in guter Ausbeute zu erhalten, wenn man Nitroaniline mit Hydroxylaminsulfosäure und Chloral umsetzt. So habe ich dargestellt:

aus o-Nitroanilin das Isonitrosoacet-o-nitranilid,
„ p- „ „ „ -p- „
„ m- „ „ „ -m- „
„ 3-Nitro-4-methyl-anilin das Isonitrosoacet-3-nitro-4-methyl-anilid.

2, 4-Dinitroanilin bleibt unter den gleichen Umständen unverändert. Das auf diesem Wege nicht zugängliche Isonitrosoacet-2, 4-dinitroanilid



bildet sich aber in guter Ausbeute, wenn man Isonitrosoacetanilid oder auch Isonitrosoacet-p-nitroanilid in geeigneter Weise nitriert. Die o-Verbindung habe ich wegen ihrer geringeren Zugänglichkeit nicht nach dieser Richtung hin untersucht. Isonitrosoacet-m-nitroanilid läßt sich zu keiner kristallisierenden höheren Nitroverbindung nitrieren. — Trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen ist es mir, wie schon erwähnt, nicht gelungen, einen dieser Stoffe intramolekular zum entsprechenden Isatin zu kondensieren.

Bei der Reduktion der Isonitrosoacet-nitroanilide war damit zu rechnen, daß neben den Nitrogruppen im Kern auch die Isonitrosogruppe der Seitenkette angegriffen würde [3]). Ich habe solche Aminoderivate des Glykokollanilids jedoch nicht in reiner Form abscheiden können, sondern bei meinen Versuchen immer nur untrennbare Gemische

[3]) Karrer hat vor kurzem Isonitrosoacetanilid zu Aminoacetanilid reduziert. Helv. VII, S. 534.

verschiedener Stoffe oder, unter Abspaltung der Isonitrosoacetylgruppe, die entsprechenden Phenylendiamine erhalten:

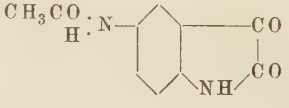
$$O_2N.C_6H_4.NH.CO.CH:NOH \longrightarrow H_2N.C_6H_4.NH_2$$
$$\qquad\qquad\quad H\,OH$$

Von diesen ist bisher nur das m-Phenylendiamin auf sein Verhalten gegen Chloral + Hydroxylaminsulfosäure untersucht worden, und zwar von Sandmeyer[4]) selbst, jedoch ohne positives Ergebnis. Ich habe nun gefunden, daß wenigstens p-Phenylendiamin dabei normal reagiert, und zwar mit beiden Aminogruppen. Es entsteht Diisonitrosoacet-p-phenylendiamin. Diese Substanz bietet Aussicht auf die Darstellung einer neuen Körperklasse, der Diisatine. Ich habe sie allerdings erst zu einem einseitigen Ringschluß zwingen können, der zu dem Derivat eines Aminoisatins, dem 5-[Isonitrosoacet-amino]-isatin führt:

Schließlich habe ich noch versucht, den Isonitrosoessigsäurerest der Isonitrosoacetanilide einigen Umwandlungen zu unterwerfen, die mir von Interesse schienen, und von diesem Gesichtspunkt aus das Verhalten der Isonitrosoacetanilide gegen Essigsäureanhydrid, verdünnte Schwefelsäure, aromatische Diazoverbindungen und Benzoylchlorid untersucht. — Essigsäureanhydrid acetyliert weder die ·NH·· noch die Isonitrosogruppe, noch spaltet es aus —CH=NOH Wasser ab unter Bildung von Nitril[5]):

$$O_2N.C_6H_4.NH.CO.C=N \longrightarrow O_2N.C_6H_4.NH.CO.C\equiv N$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \boxed{H\quad OH}$$

Es ersetzt vielmehr den Isonitrosoacetylrest im ganzen durch die Acetylgruppe. Isonitrosoacet-p- und -m-nitroanilid liefern so die entsprechenden Acetnitroanilide. Ebenso entsteht aus dem vorher beschriebenen 5-[Isonitrosoacet-amino]-isatin, allerdings nur in geringer Ausbeute, das gut kristallisierte, tiefrot gefärbte 5-[Acetyl-amino]-isatin:



[4]) Sandmeyer, Helv. II, S. 236.

[5]) Karrer hat inzwischen aus Isonitrosoacetanilid mit Thionylchlorid Cyanameisensäureanilid erhalten. Helv. VII, S. 1032.

Mit Hilfe dieser Reaktion habe ich auch die Stellung der Nitrogruppen im Isonitrosoacet-dinitroanilid ohne weiteres bestimmen können: bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid verwandelt es sich glatt in Acet-2,4-dinitro-anilid.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wollte ich aus dem Isonitrosoacetylrest Hydroxylamin abspalten und Glyoxylsäureanilid gewinnen. Dieses in freier Form zu isolieren ist mir allerdings nicht geglückt. Wohl aber konnte ich seine vorübergehende Bildung nachweisen, indem ich dem Reaktionsgemisch 2,4-Dinitro-phenylhydrazin oder Phenylcarbaminsäurehydrazid zusetzte und mit Hilfe dieser Reagenzien das Glyoxylsäureanilid im Augenblick seiner Entstehung als Dinitrophenylhydrazon bzw. Carbaminsäurehydrazon zur Abscheidung brachte.

Zum Studium der Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Isonitrosoacetanilide wurde ich durch eine Veröffentlichung von Borsche[6]) angeregt. Borsche hat gefunden, daß Isonitrosoketone mit der Atomgruppierung $R.CO.CH=NOH$ mit Diazoverbindungen unter Stickstoffabspaltung Verbindungen von der Formel $R.CO.C(=NOH)Ar$, Monoxime von 1,2-Diketonen, liefern. Beim Ersatz von Isonitrosomethylketonen durch Isonitrosoacetanilide war also die Bildung von aromatisch substituierten Glyoxylsäureaniliden zu erwarten. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Ich habe so aus Isonitrosoacetanilid

mit Phenyl-diazoniumchlorid das Isonitroso-phenyl-glyoxylsäureanilid
„ p-Tolyl- „ „ „ p-tolyl- „
„ p-Anisyl- „ „ „ p-anisyl- „

bekommen und aus diesem durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure unschwer Aryl-glyoxylsäureanilide der allgemeinen Formel $Ar.NH.CO.CO.Ar$.

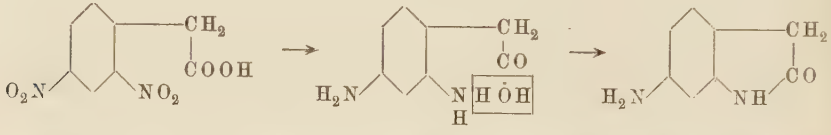
Sehr überraschend sind schließlich noch die Ergebnisse, die ich erhielt, als ich eine Lösung von Isonitrosoacetanilid in Pyridin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid reagieren ließ. Ich hatte gedacht, daß dabei entweder das Hydroxylwasserstoffatom oder, wie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, der ganze Isonitrosoacetrest durch Benzoyl ersetzt würde. Das einzig faßbare Produkt der Umsetzung war aber Diphenylharnstoff bzw., als ich vom Isonitrosoacet-m-nitroanilid ausging, m,m'-Di-[nitrophenyl]-harnstoff. Dieses Resultat ist wohl folgendermaßen zu deuten: Isonitrosoacetanilid verwandelt sich zunächst

[6]) Borsche, B. **40**, 737.

unter Wasserverlust in Cyanameisensäureanilid und weiter unter Blausäureabspaltung in Phenylisocyanat, das dann beim Stehen mit Wasser in bekannter Weise in Diphenylharnstoff übergeht.

III. Über Nitrooxindol.

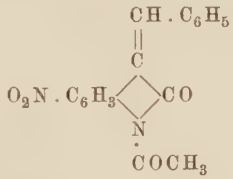
H. Weusmann hat bei ihren Versuchen, die Stellung 5 für die Nitrogruppe in dem durch Nitrieren von Isatin gewonnenen Nitroisatin festzulegen, unter anderem auch auf das von A. v. Baeyer[7]) beschriebene Nitrooxindol zurückgegriffen. Behandelt man dieses in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure, so liefert es eine Nitrosoverbindung, die H. Weusmann als ein Nitroisatoxim betrachtet. Aus der Tatsache, daß dieser Stoff verschieden ist von dem Nitroisatoxim, das sich beim Oximieren von Nitroisatin (aus Isatin) bildet, zieht sie den Schluß, daß die Nitrogruppe im Nitrooxindol nicht in 5, sondern an anderer Stelle, vermutlich in 6, enthalten ist. War diese Vermutung richtig, so mußte das Nitrierungsprodukt des Oxindols sich zum selben Aminooxindol reduzieren lassen, das Gabriel[8]) bei der Reduktion von 2, 4-Dinitro-phenylessigsäure erhalten hatte:



Ich habe deshalb beide Stoffe miteinander verglichen, dabei aber wider Erwarten gefunden, daß sie nicht identisch sind. Schon ihre Chlorhydrate unterscheiden sich in Aussehen, Löslichkeit und Kristallisationsfähigkeit auffällig voneinander. Ferner läßt sich 6-Amino-oxindol (aus 2, 4-Dinitro-phenylessigsäure) leicht in freiem Zustand isolieren und in ein gut charakterisiertes Benzoylderivat verwandeln, während das Aminooxindol aus Nitrooxindol selbst nur schwierig kristallisiert und die zugehörige Benzoylverbindung bisher überhaupt nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Den letzten Beweis für die Verschiedenheit beider Amine habe ich schließlich durch den Vergleich ihrer Triacetylverbindungen erbracht, die unmittelbar aus den Chlorhydraten in bekannter Weise dargestellt wurden. — Entweder steht also die Nitrogruppe in den Nitrierungsprodukten aus Isatin und Oxindol trotz der

[7]) v. Baeyer, B. **13**, 1313.
[8]) Gabriel, B. **14**, 832.

Verschiedenheit von Nitroisatoxim und „Nitrosonitrooxindol“ doch an der gleichen Stelle, nämlich in 5, und ihre Verschiedenheit ist auf andere Weise zu erklären, oder die Nitrogruppe steht im Nitrooxindol weder in 5 noch in 6, sondern in 4 oder 7, was von vornherein natürlich weniger wahrscheinlich ist. Stellung in 3 ist ausgeschlossen, weil Nitrooxindol sich ähnlich wie Oxindol mit Benzaldehyd zu einer Benzalverbindung kondensieren läßt. Versuche zur Darstellung einer solchen haben H. Weusmann nur zu einem aldolartigen Anlagerungsprodukt aus beiden Komponenten geführt. Ich habe aus diesem durch Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-benzal-nitrooxindol



und daraus durch Entacetylieren mit kochender Salzsäure das gesuchte Benzal-nitrooxindol selbst gewonnen.

Einige vorläufige Versuche mit der Isatin-7-carbonsäure von Sandmeyer[9]), die ich in anderem Zusammenhang gelegentlich unternahm und im experimentellen Teil meiner Arbeit mit veröffentliche, bedürfen keiner weiteren Erläuterung an dieser Stelle.

[9]) Sandmeyer, Helv. II, S. 241.

B. Praktischer Teil.

I. Über 5-Jod-isatin und 5,5'-Dijod-indigo.

1. Synthese des 5-Jod-isatins.

a) p-Jodanilin[10]).

13,5 g Acetanilid werden in 40 ccm Eisessig kalt gelöst und mit 16,2 g Chlorjod jodiert. Das p-Jod-acetanilid scheidet sich teilweise schon während der Jodierung aus und wird durch Zusatz von Wasser gänzlich aus der Lösung gefällt. Zur Verseifung verfährt man folgendermaßen: Die gut getrocknete Substanz wird in 45 ccm Alkohol gelöst und während des Siedens allmählich mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Die Verseifung ist beendet, wenn eine gezogene Probe beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und gebildeten Esters wird alkalisch gemacht und das p-Jodanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Der hierbei in der alkalischen Lösung verbleibende dunkle Rückstand ist stark jodhaltig, doch läßt sich aus ihm kein Jodanilin mehr isolieren. Die Wasserdampfdestillation liefert das Produkt in grauweißen Nadeln vom Schmp. 52°; eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. Durch Aussalzen der wässerigen Lösung läßt sich die Ausbeute noch verbessern und beträgt dann 7 bis 8 g.

Ein Versuch, p-Jodanilin durch Wärmezersetzung von p-Jod-anthranilsäure zu gewinnen, blieb ohne Erfolg:

2 g reinste p-Jod-anthranilsäure vom Schmp. 212 bis 214°, welche ich nach der Vorschrift von H. Weusmann dargestellt hatte, werden im Ölbad vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Bei etwa 190° bildet sich an den kühlen Wandungen des Schmelzgefäßes ein gelbbrauner Beschlag, der sich allmählich tiefer verfärbt und mit dem Schmelzen der Hauptmenge ebenfalls schmilzt. Gleichzeitig entweichen hierbei in großer Menge Joddämpfe. Wenn man auch die Temperatur nicht über 215°

[10]) Vgl. Michael und Norten, B. **11**, 107.

hinaustreibt, so verbleibt doch stets nur ein schwarzer, kohliger Rückstand, aus dem sich kein Jodanilin isolieren läßt.

b) Isonitrosoacet-p-jod-anilid.

90 g Hydroxylaminsulfosäure-Lösung[11]) werden zwecks Überführung in schwefelsaures Hydroxylamin 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Mit einem Teil dieser Lösung rührt man 4,4 g p-Jodanilin kalt zu einem Brei an, fügt diesen der Hauptlösung hinzu, schüttelt kräftig durch und versetzt noch mit 3,3 g Chloralhydrat und 70 ccm Wasser. Läßt man dieses Gemisch etwa $^3/_4$ Stunden kochen, so beginnt schon während des Siedens die Ausscheidung eines gelbbraunen, zum Teil kristallinen Produktes; der Rest fällt beim Erkalten aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser schmilzt es bei 160—164°. Ausbeute 80 % der Theorie. Löslich in Alkali, heißem Äthyl- und Methylalkohol, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. Aus letzterem läßt es sich am besten rein erhalten. Gelblichweiße Blättchen vom Schmp. 180—182°.

0,1264 g Sbst.: 10,4 ccm N (21°, 761 mm).
$C_8H_7O_2N_2J$. Ber. N 9,66. Gef. N 9,57.

c) 5-Jod-isatin aus Isonitrosoacet-p-jod-anilid.

Trägt man das Anilid in die achtfache Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad ein, so entsteht augenblicklich eine tiefviolettrote Lösung. Diese wird noch $^1/_4$ Stunde weiter erwärmt; hierbei entweicht infolge Verdrängung von $-J$ durch $-SO_3H$ etwas Jod. Nach dem Erkalten fällt man das Jodisatin durch das dreifache Volumen Eiswasser. Schmp. 253—256°. Aus Alkohol rote Täfelchen, die für sich und gemischt mit 5-Jod-isatin (aus Isatin und Chlorjod) bei 264—265° schmelzen.

In der Hoffnung, das Verfahren von Curtius und Thun[12]) für die Darstellung von 5-Jod-oxindol aus 5-Jod-isatin verwenden zu können, habe ich noch folgendes Präparat dargestellt:

2. 5-Jod-isatin-hydrazon.

2 g 5-Jod-isatin werden bis zur Lösung mit Alkohol und während des Siedens mit überschüssigem Hydrazinhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit schon beginnt die Ausscheidung gelbbrauner Nadeln; der Rest kristalli-

[11]) Dargestellt nach Sandmeyer, a. a. O.

[12]) Curtius und Thun stellten aus Isatinhydrazon durch Wärmezersetzung unter Stickstoffabspaltung Oxindol dar, J. pr. [2] **44**, 187.

siert beim Erkalten. Aus Alkohol lange, goldgelbe Nadeln, die sich bei 170° verfärben und bei etwa 240° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 1,8 g.

0,0891 g Sbst.: 11,1 ccm N (19°, 756 mm).
$C_8H_6ON_3J$. Ber. N 14,63. Gef. N 14,49.

Die thermische Zersetzung dieses Hydrazons führt jedoch zu keinem Jodoxindol: Im Destillierkölbchen mit angeschmolzener Vorlage habe ich zunächst 1 bis 2 g Hydrazon bis zum beginnenden Schmelzen vorsichtig erhitzt und dann unter vermindertem Drucke zu destillieren versucht. Es tritt sofort völlige Zersetzung ein; in der Vorlage schlägt sich metallisches Jod nieder und der Destillationsrückstand verkohlt. Kristallisationsversuche mit letzterem führen ebenfalls zu keinem Ergebnis. Analoge Verhältnisse zeigten sich bei der Destillation des Bromisatinhydrazons.

3. Bromisatinhydrazon.

Genau wie vorher aus 2 g Bromisatin und überschüssigem Hydrazinhydrat. Das Hydrazon fällt beim Erkalten der alkoholischen Lösung aus. Aus Alkohol leuchtend gelbe Nadeln, die sich bei etwa 170° rot färben, allmählich sintern und bei 235—240° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 2 g. Bei der thermischen Zersetzung dieses Hydrazons läßt sich weder aus dem spärlichen Destillat noch aus dem kohleartigen Rückstand ein charakterisierbares Reaktionsprodukt isolieren.

4. Versuch zur Darstellung des Isonitrosoacet-2,4-dijod-anilids.

3,5 g 2,4-Dijod-anilin[13]) werden mit 45 g Hydroxylaminlösung, 1,65 g Chloralhydrat und 35 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Das bei 95° schmelzende Dijodanilin bleibt jedoch als dunkles Öl in der Reaktionslösung zurück. Auch nach mehrstündigem Kochen tritt keine Umsetzung ein, sondern man erhält stets das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

5. 5,5′-Dijod-indigo aus 5-Jod-isatin.

a) 5-Jod-isatinchlorid.

Das nach der Vorschrift von H. Weusmann aus Jodisatin und Phosphorpentachlorid dargestellte Präparat habe ich nur unter ständigem Verlust an reinem Material umkristallisieren können. Löst man nämlich

[13]) Über seine Darstellung vgl. B. **11**, 109 und **11**, 78 in Verbindung mit B. **7**, 294. Beide Methoden lieferten nur geringe Ausbeuten.

5-Jod-isatinchlorid in trocknem Benzol, so geht es nur teilweise in Lösung; stets wird eine nicht unbeträchtliche Menge zu Jodisatin zersetzt, das ungelöst bleibt. So habe ich schließlich eine hiervon abfiltrierte, noch heiße benzolische Lösung der folgenden Umsetzung unterworfen:

b) 5-Jod-isatin-2-anilid.

Die siedende benzolische Lösung von 2,9 g Jodisatinchlorid wird schnell mit der doppeltmolekularen Menge (= 1,9 g) Anilin versetzt. (Das zweite Mol Anilin dient zur Bindung freiwerdender Salzsäure.) Schon nach kurzer Zeit scheiden sich Kriställchen von Anilinchlorhydrat aus, die heiß abfiltriert werden. Das Filtrat setzt bald darauf beim Abkühlen ein Gemisch von gelbroten und violettschwarzen Nadeln ab, welche sich folgendermaßen trennen lassen: Die dunklen Nadeln sind leicht löslich in heißem Benzol und ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, während die gelbroten die umgekehrten Eigenschaften zeigen. Digeriert man deshalb ihr Gemisch mehrmals mit heißem Alkohol (nicht sieden lassen!), so bleiben die dunklen Nadeln schon fast rein zurück. Nach dem Umkristallisieren aus sehr viel Alkohol bilden sie prächtig violettstichig schwarze, leichte Nädelchen vom Schmp. 223—224°. Ausbeute an reinem Produkt 1 g.

0,0667 g Sbst.: 4,55 ccm N (20°, 763 mm). — 0,1020 g Sbst.: 0,0698 g AgJ.
$C_{14}H_9ON_2J$. Ber. N 8,05; J 36,48. Gef. N 7,98; J 36,90.

Beim Eindampfen des zur Trennung benutzten Alkohols kristallisiert das gelbrote Nebenprodukt aus. Aus Benzol erhält man es rein vom Schmp. 252—255°. Ausbeute 0,3 g. Nach der Analyse ist es vielleicht als das β-Isomere der Hauptsubstanz anzusprechen; ich schreibe ihm deshalb die Formel des 5-Jod-isatin-anils zu. Für die zweite Analyse habe ich den Stoff nochmals umkristallisiert.

3,413 mg Sbst.: 0,254 ccm N (19°, 749 mm). — 3,810 mg Sbst.: 0,282 ccm N (19°, 751 mm).
$C_{14}H_9ON_2J$. Ber. N 8,05. Gef. N 8,57; N 8,55.

c) Reduktion zum 5,5'-Dijod-indigo.

0,7 g 5-Jod-isatin-2-anilid werden mit 20 ccm Benzol versetzt, auf dem Wasserbad etwas erwärmt und dieser Lösung unter kräftigem Umschwenken nach und nach 3 ccm einer 10 % H_2S enthaltenden Schwefelammonium-Lösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit scheidet die zunächst weinrote Lösung den blauen Dijodindigo ab. Er wird mit Alkohol ausgekocht und zur Reinigung von Schwefel gründlich mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Im Aussehen unterscheidet sich das dunkelblaue

Pulver nicht vom gewöhnlichen Indigo. Beim Erhitzen verkohlt es bei hoher Temperatur unter Ausstoßung von Joddämpfen.

4,257 mg Sbst.: 0,204 ccm N (21°, 750 mm).
$C_{16}H_8O_2N_2J_2$. Ber. N 5,45. Gef. N 5,49.

6. Versuche zur Synthese des 5,5′-Dijod-indigos aus 4-Jod-phenylglycin-2-carbonsäure.

a) 4-Jod-phenylglycin-2-carbonsäure.

6,5 g Phenylglycin-o-carbonsäure werden in 80 ccm Eisessig heiß gelöst und nach dem Erkalten mit 5,4 g Chlorjod jodiert. Nach längerem Stehen kann ein schwach gelb gefärbtes, gut kristallisiertes Produkt abgesaugt werden; durch Einengen der Mutterlauge bei Zimmertemperatur verbessert sich die Ausbeute daran. Aus verdünntem Alkohol weißgelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, die bei 204° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 6 bis 7 g.

0,1097 g Sbst.: 0,0786 g AgJ.
$C_9H_8O_4NJ$. Ber. J 39,53. Gef. J 38,73.

b) Kalischmelze.

2 g 4-Jod-phenylglycin-2-carbonsäure werden mit 6 g reinem Kaliumhydroxyd und 2 ccm Wasser unter stetem Umrühren geschmolzen. Die Temperatur wird dabei auf 180 bis 200° gehalten. Unter starkem Aufblähen entsteht eine gelbbraune Schmelze, die man nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen erkalten läßt. Der harte Schmelzkuchen ist nur zum geringen Teil wasserlöslich, und dieser wässerige Auszug liefert beim Durchleiten von Luft nur eine spärliche Menge einer Suspension von indigoähnlichem Aussehen. Säuert man den Schmelzauszug an und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht eine starke Fällung von Jodsilber. Auf Grund dieser Feststellungen habe ich von weiteren Versuchen abgesehen.

II. Über Isonitrosoacetanilide.

1. Nitroderivate des Isonitrosoacetanilids.

a) Isonitrosoacet-p-nitro-anilid.

6,9 g p-Nitroanilin werden nach dem Verfahren von Sandmeyer mit 225 g Hydroxylaminlösung, 8,25 g Chloralhydrat und 175 ccm Wasser $1^1/_2$ Stunden gekocht. Um die Bildung eines hierbei leicht entstehenden Nebenproduktes möglichst zu vermeiden, muß der Kolben, ehe das Reaktionsgemisch siedet, oft kräftig umgeschwenkt werden. Großenteils fällt die

neue Verbindung schon während des Kochens in gelbbraunen Kriställchen aus, der Rest beim Erkalten. Zwecks Entfernung des oben erwähnten Nebenproduktes wird das Anilid, das in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist, durch Umfällen daraus gereinigt. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in kleinen Blättchen von schwach bräunlicher Farbe. Schmp. 204—206°. Ausbeute an Rohprodukt 8 g.

0,1131 g Sbst.: 0,1915 g CO_2; 0,0366 g H_2O. — 0,1210 g Sbst.: 21,1 ccm N (19°, 758 mm).

$C_8H_7O_4N_3$. Ber. C 45,93; H 3,35; N 20,10. Gef. C 46,19; H 3,62; N 20,33.

Das oft und in wechselnder Ausbeute entstehende Nebenprodukt unterscheidet sich schon durch seine schwefelgelbe Farbe von dem bräunlichen Anilid. Es ist in Alkali unlöslich, ebenfalls in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol oder Pyridin dagegen bildet es ein feines Kristallpulver vom Schmp. 218°. Eigenschaften und Schmelzpunkt stimmen überein mit denen für Trichloräthyliden-p-nitro-diphenamin in der Literatur[14]) angegebenen.

0,1033 g Sbst.: 0,1077 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3$. Ber. Cl 26,26. Gef. Cl 25,79.

b) Isonitrosoacet-m-nitro-anilid.

Aus m-Nitroanilin; Darstellung sonst wie vorher. Aus der zunächst schmutzig rotbraunen Reaktionslösung fällt plötzlich während des Kochens das graugelbe Anilid aus. Ausbeute wieder etwa 80 % der Theorie. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 181°.

0,0924 g Sbst.: 0,1559 g CO_2; 0,0300 g H_2O.

$C_8H_7O_4N_3$. Ber. C 45,93; H 3,35. Gef. C 46,03; H 3,63.

c) Isonitrosoacet-o-nitro-anilid.

Man erhält es unter denselben Bedingungen wie vorher aus o-Nitroanilin; die Ausbeute beträgt hier jedoch nur 20 % der Theorie. Es geht nur ein Teil des Nitroanilins bei der Umsetzung in Reaktion. Beim Erkalten der Reaktionslösung scheidet sich das Anilid kristallin ab. Zur Trennung vom Ausgangsmaterial macht man alkalisch, treibt letzteres mit Wasserdampf über und fällt das Anilid wieder mit Säure. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelbe Nadeln. Schmp. 142°.

0,0663 g Sbst.: 11,9 ccm N (21°, 738 mm).

$C_8H_7O_4N_3$. Ber. N 20,10. Gef. N 20,23.

---

[14]) $Cl_3 . C . CH{<}^{NH . C_6H_4 . NO_2}_{NH . C_6H_4 . NO_2}$. A. **302**, 365.

d) Isonitrosoacet-3-nitro-4-methyl-anilid.

3,4 g 3-Nitro-4-methyl-anilin werden in bekannter Weise mit 90 g Hydroxylaminlösung, 3,3 g Chloralhydrat und 70 ccm Wasser gekocht. Bis auf einen kleinen öligen Rest tritt Lösung ein. Die beim Erkalten ausfallenden hellen, kristallinen Flocken (Ausbeute 2,5 g) lassen sich gut aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle reinigen. Fast weiße, filzige Nadeln vom Schmp. 170°.

0,0908 g Sbst.: 0,1617 g CO_2; 0,0333 g H_2O.
$C_9H_9O_4N_3$. Ber. C 48,43; H 4,04. Gef. C 48,58; H 4,10.

2. Versuche zur intramolekularen Kondensation der Isonitrosoacet-nitro-anilide.

Beim Eintragen der Nitroanilide in die fünffache Menge auf 60 bis 70° erwärmter konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit gelbroter bis brauner Farbe. Das dreifache Volumen Eiswasser fällt jedoch stets nur mehr oder weniger verunreinigtes Ausgangsmaterial. Nimmt man dagegen die Eintragungen bei höheren Temperaturen vor, etwa bis 120°, so treten meist dunkle Zersetzungsprodukte auf. Folgende Versuche hierüber möchte ich noch etwas ausführlicher beschreiben:

1 g Isonitrosoacet-p-nitro-anilid habe ich in 5 g konzentrierte Schwefelsäure bei 60°, 75° und 90° nach und nach eingetragen. Die gelbroten Lösungen erhitzt man noch während 10 Minuten bei etwas erhöhter Temperatur (jede Lösung um etwa 10°) und versetzt nach dem Erkalten mit je 15 ccm Eiswasser. Hierbei fallen hellgelbe Produkte aus, die bei 205 bis 215° schmelzen und, mit dem Ausgangsmaterial gemischt, keine Depression zeigen. In einem weiteren Versuch habe ich das Anilid bei 95 bis 100° eingetragen und zum Schluß die Temperatur auf 110° gesteigert. Beim Fällen mit Wasser erhielt ich jetzt ein bräunliches Produkt, das bei 225 bis 230° schmolz. Kristallisationsversuche führten jedoch zu keinem Ergebnis. Das braune Pulver ist alkalilöslich, fällt jedoch auf Zusatz von Säure nur in schlecht filtrierbarem Zustand aus. Wasser, Eisessig und Alkohol lösen es nur teilweise und schwer, mit letzterem habe ich es extrahiert und so zur Analyse gebracht:

0,0946 g Sbst.: 0,1632 g CO_2; 0,0256 g H_2O.
$C_8H_4O_4N_2$ (Nitroisatin). Ber. C 50,00; H 2,08.
$C_8H_7O_4N_3$ (Ausgangsmaterial). Ber. C 45,93; H 3,35. Gef. C 47,06; H 3,03.

3. Verhalten der Isonitrosoacetanilide bei der Nitrierung.

a) Isonitrosoacetat-2,4-dinitro-anilid aus Isonitroso-acetanilid.

Isonitrosoacetanilid wird unter Eiskühlung in die zehnfache Menge konzentrierte Salpetersäure (1,5) in kleinen Anteilen eingetragen. Man läßt die gelbbraune Lösung 1 bis 2 Tage stehen und gießt sie dann vorsichtig in das zehnfache Volumen Eiswasser. Sofort scheidet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Ausbeute etwa 80 % der Theorie. Das Trocknen geschieht am besten im Exsikkator, da das Rohprodukt sonst infolge einiger harziger Beimengungen leicht verschmiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig lange, hellgelbliche Nadeln vom Schmp. 184°. Ausbeute aus 2 g Anilid 1,3 g.

0,0923 g Subst.: 0,1288 g CO_2; 0,0180 g H_2O.
$C_8H_6O_6N_4$. Ber. C 37,80; H 2,36. Gef. C 38,07; H 2,18.

b) Isonitrosoacet-2,4-dinitro-anilid aus Isonitrosoacet-4-nitro-anilid.

Darstellung wie vorher aus 2 g Isonitrosoacet-4-nitro-anilid durch Eintragen in 20 g konzentrierte Salpetersäure. Es resultiert die gleiche Dinitroverbindung vom Schmp. 184°. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Ausbeute 1 g. (Über die Stellung der Nitrogruppen vgl. S. 26.)

c) Versuch der Nitrierung von Isonitrosoacet-m-nitro-anilid.

Die Substanz löst sich ebenfalls glatt in Salpetersäure (1,5), doch fällt beim Eingießen in Wasser nur ein gelbes, stark verharztes Produkt aus, das ich nicht kristallin erhalten habe. In den gebräuchlichen Mitteln ist es ziemlich leicht löslich, fällt jedoch daraus beim Einengen oder beim Verdünnen mit Wasser stets harzig aus. Mehrere unter etwas abgeänderten Bedingungen ausgeführte Nitrierungsversuche zeigten das gleiche Ergebnis.

d) Trinitroanilin aus Acetanilid.

Nach der in der Literatur angegebenen Vorschrift für die Darstellung von o- und p-Nitroanilin erhält man diese, wenn man Acetanilid in die dreifache Menge konzentrierter Salpetersäure einträgt. Bei meinen unter 3 a) bis c) beschriebenen Versuchen habe ich jedoch die zehnfache Menge Salpetersäure anwenden müssen, um die Isonitrosoacetyl-verbindungen

in Lösung zu bringen. Bei der Nitrierung von Acetanilid unter diesen veränderten Bedingungen habe ich nun folgendes festgestellt:

Die zunächst hellgelbe Lösung von 1 Teil Acetanilid in 10 Teilen Salpetersäure (1,5) färbt sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen dunkelbraun. Beim Eingießen in das zehnfache Volumen Wasser scheiden sich gelbliche Flocken aus, die zum Teil in Alkohol löslich sind. Der unlösliche Rest liefert aus Eisessig rotviolett schimmernde Prismen, die für sich und gemischt mit Trinitroanilin bei 184—186° schmelzen. Die Ausbeute ist allerdings nur gering. Der in Alkohol leicht lösliche Anteil fällt auf Zusatz von Wasser teilweise als rotes Pulver aus, das beim Trocknen auf dem Wasserbad verpufft. Eingehendere Versuche hierüber habe ich jedoch nicht angestellt.

4. Die Reduktionswirkung von Zinn und Salzsäure.

a) Auf Isonitrosoacet-p-nitro-anilid.

2,09 g des Anilids und 1,9 g Zinn werden in der Kälte nach und nach mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure übergossen. Wenn die Reaktion nachläßt, erwärmt man die dunkelbraune Lösung noch etwa 1 Stunde zum gelinden Sieden. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, das Zinnsalz mit Schwefelwasserstoff entfernt und die jetzt helle Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Fast weiße Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden können. Ausbeute 0,6 g. Natronlauge fällt aus der wässerigen Lösung die freie Base in Form weißer Blättchen, die für sich und gemischt mit p-Phenylendiamin bei 142° schmelzen.

3,603 mg Sbst.: 0,479 ccm N (13,5°, 741 mm).
$C_6H_8N_2 . 2HCl$. Ber. N 15,47. Gef. N 15,44.

b) Auf Isonitrosoacet-m-nitro-anilid.

Ausführung genau wie vorher. Die vom Zinnsalz befreite Lösung scheidet beim Einengen das Reaktionsprodukt zunächst ziemlich unrein ab. Die dunkelbraune Farbe verschwindet jedoch beim Kochen mit Wasser vollständig, wenn man etwas Tierkohle hinzufügt. Engt man diese wässerige Lösung unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure ein, so kristallisiert jetzt salzsaures m-Phenylendiamin in weißen Nadeln. Ausbeute 0,4 g.

3,566 mg Sbst.: 0,479 ccm N (19°, 734 mm).
$C_6H_8N_2 . 2HCl$. Ber. N 15,47. Gef. N 15,17.

Zink oder Eisen und Salzsäure führen zu keinem faßbaren Reduktionsprodukt. Ich habe so in einigen kleineren Versuchen teilweise das Ausgangsmaterial zurückerhalten oder ein Gemisch verschiedener Produkte bekommen, die sich auf keine Weise reinigen und trennen ließen.

5. Diisonitrosoacet-p-phenylendiamin.

5,4 g p-Phenylendiamin (oder die entsprechende Menge des Chlorhydrats) werden in üblicher Weise mit 450 ccm Hydroxylaminsulfosäure-Lösung, 16,5 g Chloralhydrat und 350 ccm Wasser umgesetzt. Die braune Lösung scheidet nach einstündigem Kochen 6,9 g bräunliche Kriställchen aus, die unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in verdünnter Natronlauge sind. Zur Analyse werden sie durch Umfällen hieraus gereinigt. Bis 285° erhitzt, verändern sie sich nicht merklich.

0,0979 g Subst.: 18,9 ccm N (18°, 758 mm).
$C_{10}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 22,40. Gef. N 22,59.

o- und m-Phenylendiamin habe ich auf diese Weise nicht umsetzen können. Ersteres verschmiert bereits während der Reaktion, und die m-Verbindung bildet eine trübe, dunkelbraune Lösung, aus der sich kein Reaktionsprodukt isolieren läßt [15]).

6. 5-[Isonitrosoacet-amino]-isatin.

1 g Diisonitrosoacet-p-phenylendiamin wird in kleinen Anteilen in 10 g auf 65 bis 70° erwärmte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und die rotbraune Lösung zum Schluß noch einige Minuten bis 80° erhitzt. Beim Versetzen mit 30 ccm Eiswasser erhält man einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein rotbraunes Pulver bildet, leicht löslich in verdünnter Natronlauge, aber fast gar nicht in siedendem Wasser, Alkohol oder Eisessig. Bis 285° erhitzt, verändert sich der Stoff nicht sichtbar. Ausbeute 0,8 g. Zur Analyse wird das Produkt aus Alkali umgefällt und mit Alkohol gut ausgekocht.

0,0825 g Sbst.: 0,1557 g CO_2; 0,0332 g H_2O.
$C_{10}H_7O_4N_3$. Ber. C 51,50; H 3,00. Gef. C 51,49; H 3,50.

Versuche, durch stärkeres Erhitzen beim Eintragen doppelseitigen Ringschluß zu einem Diisatin hervorzurufen, führen nur zu schwarzen, teilweise stark verharzten Produkten, die sich nicht reinigen lassen. Das gleiche Ergebnis zeigt auch der Versuch, wenn man 5-[Isonitrosoacet-

[15]) Vgl. Sandmeyer, Helv. II, 236.

amino]-isatin nochmals bei erhöhter Temperatur in Schwefelsäure einträgt. Beim Kochen einer alkoholischen Suspension dieser schwarzen Produkte mit Hydrazinhydrat oder Hydroxylamin-Chlorhydrat tritt keine Umsetzung zu einem Hydrazon bzw. Oxim ein; stets wird das Ausgangsmaterial unverändert abgeschieden.

7. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isonitrosoacetyl-Verbindungen.

a) p-Nitro-acetanilid aus Isonitrosoacet-p-nitro-anilid.

1 g des Stoffes wird mit 10 g Essigsäureanhydrid 1 bis 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich hellgelbe Kriställchen ab, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 207° schmelzen. Ausbeute 0,5 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 204 bis 206° schmelzenden Ausgangsmaterial liegt bei 180—185°. Mit p-Nitro-acetanilid (als Vergleichspräparat, Schmp. 207°) gemischt keine Depression.

b) m-Nitro-acetanilid.

In gleicher Weise wie vorher aus Isonitrosoacet-m-nitro-anilid. Das Produkt fällt jedoch erst beim Eingießen der Reaktionslösung in Wasser aus. Unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser rein weiße Nädelchen, die für sich und gemischt mit m-Nitro-acetanilid (als Vergleichspräparat) erhitzt bei 151° schmelzen.

c) 2,4-Dinitro-acetanilid.

Darstellung wie vorher aus Isonitrosoacet-2,4-dinitro-anilid. Gelbliche, kristalline Flocken, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 120° bilden. (In der Literatur findet sich für 2,4-Dinitro-acetanilid der gleiche Schmelzpunkt.)

d) 5-[Acetyl-amino]-isatin.

1 g 5-[Isonitrosoacet-amino]-isatin und 10 g Essigsäureanhydrid werden mehrere Stunden lang gekocht; hierbei tritt nur teilweise Lösung ein. Der Rückstand wird abfiltriert, das Filtrat in Wasser eingegossen. Das sich ausscheidende dunkle Produkt ist stark verharzt, geht jedoch nach mehrtägigem Stehen zu einem geringen Teil mit roter Farbe in Lösung. Aus dieser erhält man nach dem Einengen eine kleine Menge rotbrauner Kriställchen, die in Alkohol, Eisessig und Wasser schwer löslich sind. Beim Umkristallisieren aus letzterem bilden

sie tiefrot gefärbte Blättchen, die bei 272° sintern und 280—283° schmelzen. Der nicht im Anhydrid gelöste Rest ist unverändertes Ausgangsmaterial. Aus dem harzigen Anteil habe ich durch Kristallisationsversuche kein brauchbares Material gewinnen können.

2,772 mg Sbst.: 0,344 ccm N (19°, 739 mm).
$C_{10}H_8O_3N_2$. Ber. N 13,73. Gef. N 14,10.

8. Versuch zur Darstellung von Glyoxylsäureanilid aus Isonitrosoacetanilid.

1 g Isonitrosoacetanilid wird mit 10 ccm zehnprozentiger Schwefelsäure 3 Stunden gekocht. Dabei tritt bis auf einen kleinen harzigen Rest Lösung ein. Hiervon wird abfiltriert und das tiefgelb gefärbte Filtrat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des letzteren verbleiben 0,2 g eines braunen, halbfesten Rückstandes, der leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig ist, sich hieraus jedoch, wie auch aus anderen Lösungsmitteln, nicht kristallin erhalten läßt. Die ausgeätherte wässerige Schicht habe ich mit Natronlauge neutralisiert und eingedampft. Nach dem Ausziehen des verbleibenden Rückstandes mit absolutem Alkohol hinterläßt dieser, eingedampft, jedoch nur etwa 0,4 g einer braunschwarzen Schmiere.

9. Isonitrosoacetanilid und 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin.

0,5 g Dinitrophenylhydrazin, mit 20 ccm Alkohol übergossen, werden durch kurzes Kochen in 20 ccm Wasser und 30 ccm $^n/_1$ Salzsäure gelöst. Die heiß filtrierte Lösung wird mit 0,4 g Isonitrosoacetanilid versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die sofort entstehende Trübung setzt sich schon nach einigen Minuten des Erwärmens in gelbe Nädelchen vom Schmp. 253—255° um. Ausbeute 0,8 g. Aus Eisessig umkristallisiert verändert das Produkt seinen Schmelzpunkt nicht. Nach der Analyse liegt das Dinitrophenylhydrazon des Glyoxylsäureanilids vor.

0,0671 g Sbst.: 12,2 ccm N (20°, 763 mm).
$C_{14}H_{11}O_5N_5$. Ber. N 21,28. Gef. N 21,26.

10. Isonitrosoacetanilid und Phenylcarbaminsäurehydrazid.

0,82 g Isonitrosoacetanilid werden mit 20 ccm $^n/_1$-Salzsäure und 5 ccm Alkohol 15 Minuten gekocht. Dieser Lösung fügt man eine filtrierte Lösung von 0,93 g Phenylcarbaminsäurehydrazid-chlorhydrat

in 10 ccm Wasser hinzu. Sofort tritt eine milchige Trübung auf, die sich nach 15 Minuten des Stehens auf dem Wasserbad in feine, weiße Kriställchen umsetzt, welche bei 211—216° schmelzen. Ausbeute 1,1 g. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt das Hydrazon bei 225—226°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{14}O_2N_4 . H_2O$.

0,0817 g Sbst.: 13,05 ccm N (19°, 760 mm). — 0,0962 g Sbst.: 0,2145 g CO_2; 0,0452 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 63,77; H 5,00; N 19,90.

$C_{15}H_{14}O_2N_4 . H_2O$. Ber. C 60,00; H 5,30; N 18,70. Gef. C 60,83; H 5,25 N 18,67.

11. Die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Isonitrosoacetanilide.

a) Isonitrosoacetanilid und Diazobenzolchlorid.

α) Isonitroso-phenyl-glyoxylsäureanilid.

$^3/_{100}$ Mol. = 2,79 g Anilin werden in 37,5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und mit 2,1 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser unter Eiskühlung diazotiert. Diese Diazolösung wird in eine ebenfalls eiskalte Lösung von 3,28 g (= $^1/_{50}$ Mol.) Isonitrosoacetanilid in 45 ccm zehnprozentiger Natronlauge eingerührt. Unter heftigem Aufschäumen entweicht dabei lebhaft Stickstoff. Die gelbrote Lösung setzt im Verlauf eines Tages eine rotbraune, harzige Masse ab, von der abfiltriert wird. Das alkalisch reagierende Filtrat liefert nun beim vorsichtigen Einrühren in überschüssige verdünnte Essigsäure das zunächst noch gelbbraun gefärbte Kuppelungsprodukt in einer Ausbeute von 3,5 g. Schmp. 140—145°. In Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Benzol dagegen schwer löslich. Aus letzterem umkristallisiert bildet es weiße, braunstichige, blätterige Nadeln vom Schmp. 154—155°. Ausbeute an reinem Stoff 63 % der Theorie.

0,0712 g Sbst.: 0,1824 g CO_2; 0,0335 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 70,00; H 5,00. Gef. C 69,90; H 5,26.

β) Phenylglyoxylsäureanilid.

0,75 g Isonitroso-phenyl-glyoxylsäureanilid werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) 1 bis 2 Stunden gekocht. Dabei setzt sich allmählich das Anilid in ein rotbraunes öliges Produkt um, das mit Äther der Reaktionslösung entzogen wird. Nach dem Verdampfen des Äthers und einigen Stunden Stehens erstarrt das Öl zu einer strahlig kristallinen Masse, die aus verdünntem Alkohol zu Drusen

vereinigte, gelbe Nadeln vom Schmp. 63° liefert. Ausbeute 0,35 g. (In der Literatur findet sich für Phenyl-glyoxylsäureanilid der gleiche Schmelzpunkt.)

0,0983 g Sbst.: 5,05 ccm N (18°, 769 mm).
$C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. N 6,22. Gef. N 6,10.

b) Isonitrosoacetanilid und p-Tolyl-diazoniumchlorid.

α) Isonitroso-[p-tolyl]-glyoxylsäureanilid.

3,21 g p-Toluidin werden unter den gleichen Bedingungen wie vorher diazotiert und mit 3,28 g Isonitrosoacetanilid in alkalischer Lösung gekuppelt. Beim Einrühren in verdünnte Essigsäure fällt das Rohprodukt in fleischfarbenen Flocken aus. Ausbeute 2,5 g. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol fast weiße Prismen, die bei 164—165° schmelzen. Aus Alkohol entstehen bräunliche, fächerförmig angeordnete Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute an reinem Stoff 1,8 g.

0,0803 g Sbst.: 7,55 ccm N (19°, 763 mm).
$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11,02. Gef. N 11,03.

β) [p-Tolyl]-glyoxylsäureanilid.

Die Abspaltung der Oximidogruppe verläuft hier etwas schwieriger. Zunächst sintert der Kristallbrei beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zusammen und setzt sich dann z. T. zu der neuen Verbindung um, die sich beim Erkalten neben dem Rest des Ausgangsmaterials ausscheidet. Durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge kann man das Ausgangsmaterial leicht entfernen. Aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 124°.

0,1003 g Sbst.: 5,05 ccm N (20°, 765 mm).
$C_{15}H_{13}O_2N$. Ber. N 5,85. Gef. N 5,90.

c) Isonitrosoacetanilid und p-Anisyl-diazoniumchlorid.

α) Isonitroso-[p-anisyl]-glyoxylsäureanilid.

Unter gleichen Bedingungen wie vorher aus 3,69 g p-Anisidin und 3,28 g Isonitrosoacetanilid. Das hellbraune Rohprodukt ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Aus Benzol hellbraune Nädelchen vom Schmp. 163—164°. Ausbeute 2,4 g.

0,0797 g Sbst.: 0,1951 g CO_2; 0,0385 g H_2O.
$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 66,67; H 5,18. Gef. C 66,78; H 5,40.

β) [p-Anisyl]-glyoxylsäureanilid.

1 g Substanz wird mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) wie vorher gekocht. Der hellbraune Stoff setzt sich allmählich zu einer dunkelbraunen, öligen Masse um, die beim Erkalten kristallin erstarrt. Aus Alkohol fast weiße, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 107°. Ausbeute 0,5 g.

0,0785 g Sbst.: 0,2030 g CO_2; 0,0377 g H_2O.
$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. C 70,59; H 5,09. Gef. C 70,55; H 5,37.

d) Isonitrosoacetanilid und β-Naphthyl-diazoniumchlorid.

4,29 g β-Naphthylamin werden mit 4,5 g konzentrierter Salzsäure zu einem Brei verrührt, dieser noch mit 35 g verdünnter Salzsäure (1 : 1) versetzt, gut gekühlt und mit 2,1 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Die filtrierte Lösung rührt man in eine solche von 3,28 g Isonitrosoacetanilid in 110 ccm verdünnter Natronlauge (1 : 10) ein. — Beim Fällen mit Essigsäure entsteht ein braunes Rohprodukt, das sich aus Benzol oder verdünntem Alkohol gut umkristallisieren läßt. Aus letzterem kommen hellbraune Prismen vom Schmp. 164—165°. Ausbeute 2 g.

Wie die Analyse zeigt, ist hier bei der Kupplung der beiden Komponenten im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Versuchen kein Stickstoff ausgetreten. Außerdem enthält die Verbindung noch 2 Mol. Wasser mehr, als die Theorie verlangt.

0,0789 g Sbst.: 10,85 ccm N (21°, 760 mm). — 3,014 mg Sbst.: 6,758 mg CO_2; 1,418 mg H_2O.
$C_{18}H_{14}O_2N_4 . 2\,H_2O$. Ber. C 61,02; H 5,08; N 15,82.
Gef. „ 61,17; „ 5,26; „ 15,97.

e) Isonitrosoacet-p-nitroanilid und Diazobenzolchlorid.

2,79 g Anilin werden diazotiert und in beschriebener Weise mit 4,18 g Isonitrosoacet-p-nitroanilid gekuppelt. Die Reaktion verläuft unter starkem Aufschäumen. — Durch Einlaufen in überschüssige verdünnte Essigsäure fällt ein flockiger, gelbbrauner Niederschlag aus, der stark harzhaltig ist und deshalb im Exsikkator getrocknet werden muß. Ausbeute 1,75 g. Schmp. 140—150°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, fällt daraus auf Zusatz von Wasser jedoch stets ölig aus. Auch aus Benzol und anderen Lösungsmitteln ist er nicht umzukristallisieren. Da sich keinerlei Gewähr für seine Einheitlichkeit bot, habe ich ihn nicht zur Analyse gebracht.

12. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isonitrosoacetanilide.

a) Diphenylharnstoff aus Isonitrosoacetanilid.

1,64 g Isonitrosoacetanilid, in 10 ccm Pyridin kalt gelöst, werden in üblicher Weise mit 1,6 g Benzoylchlorid versetzt. Nach etwa zwölf Stunden gießt man die braune Lösung in ein Gemisch von 15 ccm Eisessig und 90 ccm Wasser ein. Das teilweise kristallin ausgeschiedene Produkt wird nach ein bis zwei Tagen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Hellbraune Nadeln vom Schmp. 235°. Ausbeute 0,4 g. Bei nochmaligem Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle werden die Nadeln rein weiß und schmelzen bei 236°. — Nach der Analyse liegt Diphenylharnstoff vor, dessen Schmelzpunkt ebenfalls mit 236° angegeben wird.

2,964 mg Sbst.: 8,007 mg CO_2; 1,650 mg H_2O. — 3,372 mg Sbst.: 0,395 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. C 73,58; H 5,66; N 13,21. Gef. C 73,70; H 6,22; N 13,29.

b) Di-[m-nitrophenyl]-harnstoff.

Darstellung wie vorher aus 2,09 g Isonitrosoacet-m-nitroanilid und 1,6 g Benzoylchlorid. Nach dem Ausfällen in essigsaurer Lösung bildet sich nach längerem Stehen ein dunkelbraunes Produkt, das zum Teil in Alkohol löslich ist und hieraus auf Zusatz von wenig Wasser kristallin ausfällt. Aus Eisessig gelbbraune Nadeln vom Schmp. 239°. Ausbeute gering. In der Literatur wird der Schmelzpunkt für Di-[m-nitrophenyl]-harnstoff mit 240° angegeben.

3,068 mg Sbst.: 0,489 ccm N (16,5°, 749 mm).

$C_{13}H_{10}O_5N_4$. Ber. N 18,54. Gef. N 18,52.

Der in Alkohol unlösliche Teil des gelbbraunen Rohprodukts liefert beim Umkristallisieren aus Eisessig gelbe Prismen, die bei 225° zu sintern beginnen und unscharf bei 260° schmelzen. — Die Analyse weist auf Nitro-phenyl-isocyanat hin. Es muß dabei aber angenommen werden, daß dieses in polymerer Form vorliegt, da sich sonst nicht erklären läßt, weshalb mit Alkohol keine Umsetzung zum entsprechenden Urethan erfolgt.

3,580 mg Sbst.: 0,524 ccm N (17,5°, 748 mm). — 3,072 mg Sbst.: 5,743 mg CO_2; 0,882 mg H_2O.

$C_7H_4O_3N_2$. Ber. C 51,22; H 2,44; N 17,07. Gef. C 51,00; H 3,21; N 16,93.

III. Über Nitrooxindol.

1. 6-Amino-oxindol aus 2,4-Dinitro-phenylessigsäure.

a) Salzsaures Salz und freie Base[16]).

17 g 2,4-Dinitro-phenylessigsäure und 32 g Zinn werden in einem geräumigen Kolben und unter Rückfluß allmählich mit etwa 45 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Um eine zu stürmische Reaktion zu verhindern, wird anfänglich etwas gekühlt und dann die dunkelbraune Lösung noch für eine Stunde im schwachen Sieden gehalten. Der beim Erkalten ausfallende braune Kristallbrei eines Zinndoppelsalzes wird abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Ebenso behandelt man das beim Absaugen erhaltene Filtrat nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff. Die beiden zinnfreien Lösungen scheiden nach dem Einengen im Kohlendioxyd-Strom das salzsaure 6-Amino-oxindol in Form gelbbrauner Nadeln ab. Sie werden mit absolutem Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 10 g.

Löst man das salzsaure Salz in der eben dazu erforderlichen Menge Wasser und leitet schnell einen kräftigen Ammoniakstrom ein, so beginnt sofort die Abscheidung weißgrauer Nadeln, die sich jedoch schon nach kurzer Zeit dunkel zu färben beginnen. Man vermeidet diese Oxydation, wenn man sie sofort absaugt und unter Luftabschluß trocknet. So aufbewahrt ist die freie Base längere Zeit haltbar.

b) 6-Benzoylamino-oxindol.

Da das Chlorhydrat in Pyridin unlöslich ist, muß man zur Benzoylierung vom freien 6-Amino-oxindol ausgehen.

0,74 g werden in 10 ccm Pyridin gelöst, mit 0,9 g Benzoylchlorid versetzt und unter Luftabschluß einen Tag stehen gelassen. Nach dem Eingießen in 10 ccm Eisessig und 60 ccm Wasser scheidet sich nach längerem Stehen ein kristallines Produkt in einer Ausbeute von 1,25 g aus. Die Benzoylverbindung kristallisiert aus reinem Alkohol nur träge, nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser dagegen bilden sich große blätterige Nadeln von schwach bräunlicher Farbe. Ihr Schmelzpunkt läßt sich nicht genau angeben, denn bei 250—260° färben sie sich

[16]) Vgl. Gabriel, B. **14**, 832.

langsam dunkelrot, ohne bis 275° eine wesentliche Änderung erfahren zu haben.

3,330 mg Sbst.: 0,328 ccm N (16°, 735 mm).
$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11,11. Gef. N 11.25.

c) Triacetyl-6-amino-oxindol.

1,85 g salzsaures 6-Amino-oxindol und 0,82 g wasserfreies Natriumacetat werden mit 20 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden gekocht. Unter Ausscheidung von Kochsalz geht das Produkt mit brauner Farbe in Lösung. In Wasser eingegossen scheidet diese nach längerem Stehen eine feste, dunkelbraune Masse ab, die in Alkohol und Aceton leicht löslich ist. Aus verdünntem Alkohol erhält man nach mehrfachem Umkristallisieren weiße, zu Drusen vereinigte Nadeln, die sich bei etwa 180° leuchtend rot färben und bei 184—186° schmelzen. Ausbeute 0,4 g.

3,185 mg Sbst.: 7,122 mg CO_2; 1,389 mg H_2O.
$C_{14}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 61,31; H 5,11. Gef. C 61,00; H 4,88.

2. Aminooxindol aus Nitrooxindol.

a) Salzsaures Salz und freie Base.

3,56 g des durch Nitrierung von Oxindol[17]) erhaltenen Nitrooxindols werden in 20 ccm Eisessig gelöst und, wie unter 1 a beschrieben, mit 4 g Zinn und 6 ccm Salzsäure reduziert. Nach dem ersten Einengen im Kohlendioxyd-Strom wird abermals mit Wasser verdünnt und eingedampft, da sonst noch vorhandener Eisessig die Kristallisation des salzsauren Salzes stört. Winzige, gelbliche Nädelchen, in Farbe etwas heller als beim 6-Amino-oxindol beschrieben. Ausbeute 1,5 g.

In Wasser ist das Chlorhydrat leicht löslich. Leitet man in eine solche Lösung einen kräftigen Ammoniakstrom ein, so fällt erst nach langem Stehen eine geringe Menge der freien Base in Form dunkler Nadeln aus.

b) Versuch der Benzoylierung.

0,1 g der freien Base werden in 1,5 ccm Pyridin gelöst und mit 0,12 g Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Fällen mit verdünnter Essigsäure (vgl. 1 b) bildet sich nach längerem Stehen ein grünstichig gelbes Produkt, das ich jedoch aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel

[17]) Vgl. H. Weusmann, Diss. Göttingen, 1923.

kristallin erhalten habe. Daß bei der Reduktion von Nitrooxindol aber doch ein Aminooxindol entstanden ist, beweist der folgende Versuch:

c) Triacetyl-aminooxindol.

0,9 g des Chlorhydrates (aus reduziertem Nitrooxindol) und 0,4 g wasserfreies Natriumacetat werden mit 10 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden gekocht. Wie bei der Darstellung von Triacetyl-6-amino-oxindol beschrieben, erhält man auch hier nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Aceton ein in leichten Nadeln kristallisierendes, orangestichig weißes Produkt, das unter plötzlicher Rotfärbung bei 195—197° schmilzt. Mit Triacetyl-6-amino-oxindol aus Dinitrophenylessigsäure gemischt, schmilzt der Stoff bei 165°. Nach der Analyse liegt ein isomeres Triacetyl-aminooxindol vor:

3,201 mg Sbst.: 7,175 mg CO_2; 1,500 mg H_2O.
$C_{14}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 61,31; H 5,11. Gef. C 61,15; H 5,24.

3. Nitrooxindol und Benzaldehyd.

a) N-Acetyl-benzal-nitrooxindol.

2 g des nach H. Weusmann erhaltenen Additionsproduktes aus Nitrooxindol und Benzaldehyd werden mit 20 g Essigsäureanhydrid mehrere Stunden gekocht. Dabei tritt bis auf einen kleinen Rest Lösung ein. Beim Erkalten erstarrt die filtrierte Lösung zu einem dicken Brei gelber Nadeln. Dies in fast theoretischer Ausbeute erhaltene Rohprodukt schmilzt bei 198—200°. Es ist in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich und liefert aus letzterem kanariengelbe Nädelchen vom Schmp. 210—211°.

0,0732 g Sbst.: 0,1772 g CO_2; 0,0268 g H_2O.
$C_{17}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 66,23; H 3,90. Gef. C 66,04; H 4,10.

b) Benzal-nitrooxindol.

1 g N-Acetyl-benzal-nitrooxindol, in 12 ccm Eisessig gelöst, wird während des Siedens mit 2,4 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen von konzentrierter Salzsäure und Wasser versetzt. Die Verseifung ist erst nach sechs- bis achtstündigem Kochen beendet. Die nach dem Erkalten in einer Ausbeute von 0,7 g ausfallenden gelben Nadeln schmelzen nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig bei 249°.

3,638 mg Sbst.: 0,331 ccm N (15°, 743 mm).
$C_{15}H_{10}O_3N_2$. Ber. N 10,52. Gef. N 10,51.

4. Nitrooxindol und Anisaldehyd.

Das nach H. Weusmann aus Nitrooxindol und Anisaldehyd zunächst entstandene Additionsprodukt habe ich in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid behandelt: Die Anhydridlösung scheidet beim Erkalten einen orangefarbenen Kristallbrei aus. Ausbeute wieder fast theoretisch. Das N-Acetyl-anisal-nitrooxindol kristallisiert aus Eisessig in goldglänzenden, gelbbraunen Blättchen vom Schmp. 212—214°.

0,0914 g Sbst.: 0,2135 g CO_2; 0,0361 g H_2O.
$C_{18}H_{14}O_5N_2$. Ber. C 63,90; H 4,14. Gef. C 63,72; H 4,42.

IV. Über Isatin-7-carbonsäure.

1. Isatin-7-carbonsäureäthylester.

1 g Isatin-7-carbonsäure[18]), mit 10 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, werden sechs Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die Lösung setzt nach dem Erkalten und längerem Stehen einen Stoff ab, der nach dem Trocknen ein rotbraunes, bei 175—180° schmelzendes Kristallpulver bildet. Ausbeute 0,8 g. Der Ester ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Reinigung wird er mit Wasser und Alkohol ausgekocht und so zur Analyse gebracht. Schmp. 182°.

0,1342 g Sbst.: 0,2952 g CO_2; 0,0508 g H_2O.
$C_{11}H_9O_4N$. Ber. C 60,27; H 4,11. Gef. C 60,01; H 4,24.

2. 3-Oximido-isatin-7-carbonsäure.

1,9 g Isatin-7-carbonsäure werden in kochendem Wasser gelöst und die noch heiße, filtrierte Lösung unter abermaligem Kochen mit 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,6 g Natriumacetat versetzt. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich braune Kriställchen aus, die heiß abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Ausbeute 1,4 g. In sehr viel Alkohol ist der Stoff löslich und kristallisiert hieraus beim Einengen in gelbbraunen Prismen vom Schmp. 260°.

0,1841 g Sbst.: 22,1 ccm N (18°, 748 mm).
$C_9H_6O_4N_2$. Ber. N 13,59. Gef. N 13,86.

[18]) Darstellung nach Sandmeyer, Helv. II, 241.

3. 2-Phenyl-chinolin-4, 8-dicarbonsäure.

1,9 g Isatin-7-carbonsäure, in 18 ccm 25 prozentiger Kalilauge gelöst, werden mit 20 ccm Alkohol und 2,5 g Acetophenon acht Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Unverbrauchtes Acetophenon wird nach dem Abdestillieren des Alkohols durch Ausschütteln mit Äther entfernt, die verbleibende Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure nahezu neutralisiert. Filtriert man nach einigen Stunden von ausgefallenen Verunreinigungen ab und säuert nun mit Salzsäure an (am besten in der Siedehitze), so fällt ein gelbbraunes Produkt aus, das sich in viel Alkohol löst und daraus beim Einengen in hellbraunen, winzigen Prismen vom Schmp. 286° kristallisiert. Ausbeute 1 g. Zur Analyse wird die Säure bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1605 g Sbst.: 6,8 ccm N (20°, 750 mm).
$C_{17}H_{11}O_4N$. Ber. N 4,77. Gef. N 4,87.

4. Isatin-7-carbonsäure und Dimethylsulfat.

1,9 g Isatin-7-carbonsäure, in 8 ccm 10 prozentiger Natronlauge gelöst, werden mit 3,5 g Dimethylsulfat zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das sich abscheidende gelbbraune Produkt schmilzt bei 235° und ist unverändertes Ausgangsmaterial.

Lebenslauf

Am 27. April 1899 wurde ich, Karl Artur Fritzsche, als Sohn des Fabrikanten Otto Fritzsche und seiner Ehefrau Margarete, geb. Märtens, in Braunschweig geboren. Im evangelisch-lutherischen Bekenntnis erzogen, besuchte ich von Ostern 1905 bis 1909 in meiner Vaterstadt eine Volksschule, dann daselbst die Herzog Johann Albrecht-Oberrealschule, die ich im Oktober 1917 mit dem Zeugnis der Reife für Oberprima verließ, um ins Heer einzutreten. Nach $1^1/_2$ jähriger Militärzeit, in der ich der I. Garde-Train-Abteilung, Berlin, als Fahnenjunker angehörte, am Feldzug in Frankreich teilnahm und zum Unteroffizier befördert wurde, erhielt ich durch ministerielle Verfügung das Reifezeugnis und begann im Mai 1919 das Studium der Chemie an der Universität in Berlin. Ich studierte ferner in Freiburg i. Br., Braunschweig und Göttingen. Im Herbst 1921 legte ich das anorganische, Herbst 1922 das organische Verbandsexamen in Braunschweig ab und begann im Februar 1923 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Borsche in Göttingen die Doktorarbeit.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

In Berlin: Eggert, Marckwald, Nernst und Rubens.

In Freiburg: Fromm, Himstedt, Meigen, G. Meyer, Schoeller, Schwarz und Skita.

In Braunschweig: Beckurts, Diesselhorst, Fries, Gassner, Lindemann, Pfleiderer und Roth.

In Göttingen: Borsche, Franck, Handowsky, Hückel, Kötz, Pohl, Rippel, Tammann und Windaus.

Allen meinen Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges. in Braunschweig.